



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OGURI, Shohei  
Eikoh Patent Office  
28th Floor, ARK Mori Building  
12-32, Akasaka 1-chome  
Minato-ku  
Tokyo 107-6028  
JAPON

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 23 November 2000 (23.11.00)	
Applicant's or agent's file reference P-35297	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/05708	International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 August 1999 (27.08.99)
Applicant COSMO RESEARCH INSTITUTE et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 Augu 1999 (27.08.99)	11/242106	JP	17 Nove 2000 (17.11.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Magda BOUACHA

Telephone No. (41-22) 338.83.38



...

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)  
02 May 2001 (02.05.01)

International application No.  
PCT/JP00/05708

Applicant's or agent's file reference  
P-35297

International filing date (day/month/year)  
24 August 2000 (24.08.00)

Priority date (day/month/year)  
27 August 1999 (27.08.99)

Applicant

YOGO, Tomoyuki et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
21 February 2001 (21.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

RECEIVED  
2002 02 21  
TECHNOLOGY CENTER 1700

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

R. Forax

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

JP0005708

10/069,590



# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

**NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OGURI, Shohei  
Eikoh Patent Office  
28th Floor, ARK Mori Building  
12-32, Akasaka 1-chome  
Minato-ku  
Tokyo 107-6028  
JAPON

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 25 juin 2001 (25.06.01)	
<b>Applicant's or agent's file reference</b> P-35297	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
<b>International application No.</b> PCT/JP00/05708	<b>International filing date</b> (day/month/year) 24 août 2000 (24.08.00)

<b>1. The following indications appeared on record concerning:</b> <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative		
<b>Name and Address</b> COSMO RESEARCH INSTITUTE 9-25, Shibaura 4-chome Minato-ku, Tokyo 108-0023 Japan	<b>State of Nationality</b> JP	<b>State of Residence</b> JP
	<b>Telephone No.</b>	
	<b>Facsimile No.</b>	
	<b>Teleprinter No.</b>	
<b>2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:</b> <input checked="" type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence		
<b>Name and Address</b>	<b>State of Nationality</b>	<b>State of Residence</b>
	<b>Telephone No.</b>	
	<b>Facsimile No.</b>	
	<b>Teleprinter No.</b>	
<b>3. Further observations, if necessary:</b> <b>The applicant identified in Box 1 should be deleted as an applicant of record.</b>		
<b>4. A copy of this notification has been sent to:</b> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office  <input type="checkbox"/> the International Searching Authority  <input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority         </div> <div> <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned  <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned  <input type="checkbox"/> other:         </div> </div>		
<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  Susumu Kubo  Telephone No.: (41-22) 338.83.38	

The first part of the paper discusses the importance of the research and the objectives of the study. It then presents a literature review of the existing research on the topic. The methodology section describes the research design and the data collection process. The results section presents the findings of the study, and the conclusion section summarizes the main findings and provides recommendations for future research.

The study was conducted in a laboratory setting, and the data were collected using a series of experiments. The results of the experiments were analyzed using statistical methods, and the findings were compared with the results of previous studies. The study found that the research objectives were achieved, and the results were consistent with the findings of previous research.

The study has several limitations, and there are some areas that need to be explored in future research. The study was conducted in a laboratory setting, and the results may not be generalizable to real-world situations. The study also had a limited sample size, and the results may be affected by the characteristics of the sample.

In conclusion, the study provides valuable insights into the research topic, and the findings are consistent with the findings of previous research. The study also identifies some limitations and areas for future research, which will help to improve the understanding of the research topic.

47  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P-35297	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05708	International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)	Priority date (day/month/year) 27 August 1999 (27.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 23/80, C10G 45/06		
Applicant COSMO OIL CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 February 2001 (21.02.01)	Date of completion of this report 04 July 2001 (04.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05708

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

☒ the international application as originally filed

☐ the description: \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the claims: \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the drawings: \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the sequence listing part of the description: \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.  
These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).

☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).

☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig. \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05708

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement			
Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1: JP, 6-80972, A (Sekiyu Sangyo Kasseika Center, et al.) 22 March 1994  
Document 2: US, 4985074, A (Osaka Gas Co., Ltd.) 15 January 1991

Based on the descriptions in documents 1 and 2 cited in the international search report, the inventions set forth in Claims 1-4 do not appear to involve an inventive step.

Document 1 describes a method for deep desulfurization of light-to-middle oil such as naphtha or kerosene in which desulfurization is carried out under a pressure of 30 kg/cm<sup>2</sup>G or less, at a temperature of 180-440°C, and an LHSV of 0.1-2h<sup>-1</sup>, in the presence of a gas containing hydrogen and a catalyst having less than 2-30% by weight when converted to metal of nickel or nickel oxide on a zinc oxide carrier, and having a nitrogen monoxide adsorptivity of 0.02 cc/m<sup>2</sup> per unit volume of catalyst surface area near the reaction temperature.

It also states that first the temperature of the catalyst of nickel on a zinc oxide carrier was raised to the temperature range of use and then the nitrogen monoxide adsorptivity was measured after a reducing process was performed in a stream of hydrogen for approximately 1-3 hr and the temperature was lowered, that the specific surface area of the catalyst was approximately 3-110 m<sup>2</sup>, and it is preferable to perform reduction before use of the catalyst in order to display catalytic activity. More specifically, Example 11 describes a catalyst with a specific surface area of 105.5m<sup>2</sup> and a catalytic nitrogen monoxide adsorptivity of 0.077 cc/m<sup>2</sup>, and it states that when converted this corresponds to a catalyst with a nitrogen monoxide adsorptivity of 8.1 cc/g or 4.0 mL/g.

Document 1 also states that coprecipitation can be used as a production process for the catalyst and that aluminum oxide can be used as a reinforcing material. More specifically, Example 11 states that precipitation is obtained by adding ammonium carbonate and ammonia water to a mixed solution of zinc acetate and nickel nitrate, and the catalyst can be obtained after drying and firing by the addition of aluminum oxide.

Document 1 does not describe a production process for a catalyst in which aluminum oxide and aluminum oxide precursor are mixed with a dried precipitate containing nickel and zinc, molded and fired. However, document 2 does describe the production of a catalyst for dehydrogenation of petroleum lubricating oil, which is a catalyst of nickel-zinc on an aluminum oxide carrier, and it states that a process can be used in which the carrier is precipitated simultaneously and then the mixture and carrier are molded as is, wet or dry, and fired. Thus, the time at which the aluminum oxide used to manufacture the dehydrogenation catalyst for petroleum cracking that contains nickel, zinc and aluminum oxide is a matter that can be selected as needed by persons skilled in the art. Furthermore, as stated in the Specification of this application, because aluminum oxide is used to strengthen the catalyst and increase specific surface area, persons skilled in the art can determine the amount to be used empirically.



PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 20 JUL 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P-35297	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/05708	国際出願日 (日.月.年) 24.08.00	優先日 (日.月.年) 27.08.99
国際特許分類(IPC) Int.Cl. <sup>7</sup> B01J 23/80, C10G 45/06		
出願人(氏名又は名称) コスモ石油株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☐ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.02.01	国際予備審査報告を作成した日 04.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 関 美 祝	4G 9045
	電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- |                                     |                |                      |
|-------------------------------------|----------------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 _____ ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 _____ ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 _____ ページ、   | 付の書簡と共に提出されたもの       |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 _____ 項、     | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 _____ 項、     | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 _____ 項、     | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 _____ 項、     | 付の書簡と共に提出されたもの       |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 _____ ページ/図、 | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 _____ ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 _____ ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの       |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、   | 付の書簡と共に提出されたもの       |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

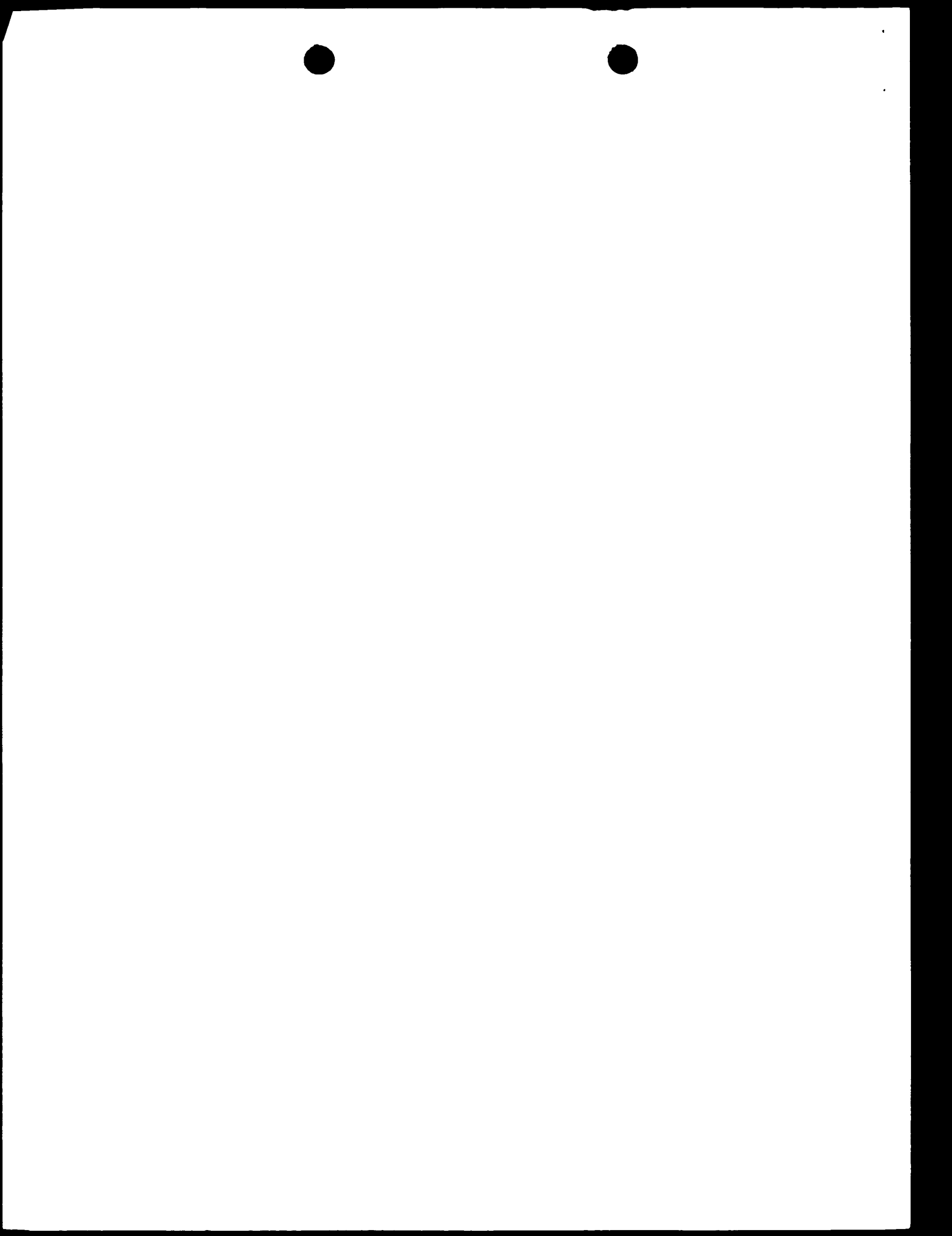
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)





V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-4	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-4	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-4	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1:JP 6-80972 A(財団法人石油産業活性化センター、外1名)22.3月.1994  
 文献2:US 4985074 A(Osaka Gas Company Limited)15.1月.1991

請求の範囲1-4に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1及び文献2より進歩性を有しない。

文献1には、ナフサ、灯油等を中心とする中軽質油の深度脱硫方法であって、水素を含有するガスの存在下、Ni又はNiOをZnOに金属換算で2~30重量%担持し、反応温度域において触媒表面積の単位面積当たり、 $0.02\text{cc}/\text{m}^2$ 以上のNO吸着能を有する触媒を用い、温度 $180\sim 440^\circ\text{C}$ 、 $\text{LHSV}0.1\sim 2\text{h}^{-1}$ 、圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 以下の条件下で脱硫する方法が記載されている。

そして、前記NO吸着能は、NiをZnOに担持した触媒を使用温度域まで上昇させた後、約1~3時間程度水素気流中で還元処理し降温させた後に測定したものであること、触媒の比表面積が約 $3\sim 110\text{m}^2/\text{g}$ であること、触媒の活性を発揮させるために事前に還元することが好ましいことが記載されている。特に実施例11には、比表面積 $105.5\text{m}^2/\text{g}$ で、触媒のNO吸着量が $0.077\text{cc}/\text{m}^2$ の触媒が記載されており、換算すると触媒のNO吸着量は $8.1\text{cc}/\text{g}$ に相当し、 $4.0\text{ml}/\text{g}$ 以上の触媒も記載されているものと認められる。

また、文献1には、触媒の製造方法として共沈澱法を採用でき、補強材として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用できることも記載されている。特に実施例11には、酢酸亜鉛と硝酸ニッケルの混合溶液に炭酸アンモニウムとアンモニア水を加えることにより沈澱物を得、乾燥後、焼成して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等を加えて触媒を得ることが記載されている。

文献1には、ニッケルと亜鉛からの沈澱物を乾燥した状態で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前駆体と混合、成型及び焼成する触媒の製造方法については記載されていないが、文献2には、石油潤滑油の水素化脱流用触媒であって、Ni-Znを $\text{Al}_2\text{O}_3$ に担持した触媒を製造するに当たり、担体を同時に沈澱させたり、担体との混合物をそのまま或いは湿式または乾式で成型し、焼成する方法が採用できることが記載されているように、Ni、Zn及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有する石油留分の水素化触媒の製造に用いる $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加時期は当業者が必要に応じて任意に選択できる事項と認められる。そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ は本願明細書に記載されているように、触媒の強度及び比表面積を高めるために使用されるものであるから、その量も当業者が実験に基づき決定し得ることと認められる。



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年3月8日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/15804 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 23/80, C10G 45/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05708

(22) 国際出願日: 2000年8月24日 (24.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/242106 1999年8月27日 (27.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
コスモ総合研究所 (COSMO RESEARCH INSTITUTE) [JP/JP]; 〒108-0023 東京都港区芝浦四丁目9番  
25号 Tokyo (JP). コスモ石油株式会社 (COSMO OIL  
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目  
1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 與語智之

(YOGO, Tomoyuki) [JP/JP]. 鈴木 素 (SUZUKI,  
Takashi) [JP/JP]. 吉成知博 (YOSHINARI, Tomohiro)  
[JP/JP]; 〒340-0112 埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式  
会社 コスモ総合研究所 研究開発センター内 Saitama  
(JP).

(74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.);  
〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク  
森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DEEP DESULFURIZATION CATALYST, METHOD FOR PREPARING THE SAME AND METHOD FOR DESULFURIZATION USING THE SAME

(54) 発明の名称: 深度脱硫触媒、その製造方法及びそれを用いた脱硫方法

(57) Abstract: A deep desulfurization catalyst for a mineral oil corresponding to kerosene which comprises nickel and/or nickel oxide, zinc oxide and aluminum oxide, wherein the content of the nickel component in terms of nickel oxide is 5 to 25 wt% and that of zinc oxide is 30 to 70 wt%, both being based on the total amount of all the components, shows, after being hydrogenated at 360°C, an adsorption amount for nitrogen monoxide under 1 kg/cm<sup>2</sup> (9.80 x 10<sup>-2</sup> MPa) at 40°C of 4.0 ml/g or more in terms of the amount under standard conditions, and has a specific surface area of 10 to 300 m<sup>2</sup>/g; a deep desulfurization catalyst according to the above, characterized as being prepared through an activation treatment in the presence of hydrogen at a temperature of 200 to 400°C under a pressure of 1 to 20 kg/cm<sup>2</sup> (9.80 x 10<sup>-2</sup> to 1.96 MPa); a method for preparing the above catalyst which comprises mixing one of a water-soluble nickel metal salt and a water-soluble zinc metal salt or a mixture thereof with a basic material, to form separate precipitates containing nickel or zinc or a precipitate containing nickel and zinc, and then mixing the resultant precipitate with aluminum oxide or an aluminum oxide precursor, followed by molding and firing; and a method for deep desulfurization comprising contacting a mineral oil corresponding to kerosene with hydrogen under conditions of 200 to 400°C, 1 to 20 kg/cm<sup>2</sup> (9.80 x 10<sup>-2</sup> to 1.96 MPa) and a LHSV of 0.1 to 5.



(57) 要約:

ニッケル及び／又は酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化アルミニウムからなり、ニッケル成分の含有量を酸化ニッケル含有量で換算して、全成分の合計量に対し、ニッケル成分含有量が5～25重量%、酸化亜鉛含有量が30～70重量%であり、360℃で水素還元後、 $1\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-2}\text{MPa}$ )、40℃での一酸化窒素吸着量が標準状態で4.0ml/g以上であり、比表面積が $10 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ である灯油相当鉱油の深度脱硫触媒；水素存在下、200～400℃、 $1 \sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-2} \sim 1.96\text{MPa}$ )の範囲内で活性化処理して得られる前記触媒；水溶性ニッケル金属塩及び水溶性亜鉛金属塩の各水溶液又は混合水溶液に、塩基性物質を混合して沈澱物を別個又は同時に生成させ、この沈澱物と酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム前駆体を混合、成型及び焼成する前記触媒の製造方法；前記触媒の存在下、灯油相当鉱油と水素を200～400℃、 $1 \sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-2} \sim 1.96\text{MPa}$ )、LHSV0.1～5の条件で接触させる深度脱硫方法。

## 明 細 書

## 深度脱硫触媒、その製造方法及びそれを用いた脱硫方法

## 技術分野

本発明は、灯油相当鉱油の深度脱硫触媒、その製造方法及びその触媒を用いた深度脱硫方法に関する。特に水蒸気改質反応に共する灯油相当鉱油の前処理行程としての深度脱硫に使用できる深度脱硫触媒、その製造方法及びその触媒を用いた深度脱硫方法に関する。

## 背景技術

水素製造方法には、古くは水の電気分解が知られ、最近では軽質炭化水素の部分酸化、オートサーマルリフォーミング（ATR）等の方法が提案されているが、小型水素製造装置や、燃料電池システムに対し、取り扱い性が優れ、比較的安価な水素製造方法として、水蒸気改質法が適している。

一般に水蒸気改質触媒は硫黄化合物によって被毒されやすいため、原料炭化水素はあらかじめ脱硫（前処理）する必要がある。従って、これまでは、硫黄分の含有量が少ない、もしくは脱硫が容易なナフサより軽質な炭化水素が主として用いられてきた。しかしながら、ナフサ等の炭化水素は一般に広く流通しておらず、小型水素製造設備や燃料電池システムの水素発生設備を所有する小口需要家にとっては流通面での問題を有している。また、揮発性に富むなどの取り扱い性に問題があると言われている。

最近、環境保全の観点から、クリーンなエネルギーに対する期待が高くなり、流通性、取り扱い性、経済性に優れた原燃料からの水素製造技術が待たれている。水蒸気改質触媒は容易に被毒されるため数百 ppb 以下に脱硫することが求められるが、灯油相当の鉱油には芳香族系の硫黄化合物、いわゆる難脱硫性化合物を含むため深度脱硫を行うことは極めて難しい。とりわけ、小型の水素製造設備や燃料電池システムにおいては、装置

の小型化が不可欠であるため、水素精製ユニットを無くす場合もあり得る。従って、脱硫の際に用いる水素の中に二酸化炭素等が含まれるケースも想定した触媒設計が必要になる。二酸化炭素が存在した場合には、脱硫反応の他に、これらのメタン化反応が進行するため反応熱によって温度制御が困難になるなどの問題が生ずる可能性が高くなる恐れが高くなる。

また、脱硫率を高めた運転条件で従来の触媒を使用して、灯油相当の鉱油を数百 ppb レベルに脱硫できた場合でも、灯油の変質（黄変等）の可能性、触媒の粉化、下流側への硫化水素溢出、反応圧が高い事等の問題を有しており、機器構成の簡略化、長期間安定運転を視野に入れた、さらに高性能な脱硫触媒開発が望まれているのが現状である。

#### 発明の開示

本発明は、比較的低圧条件下で、炭酸ガスを含有する水素を用いてもメタン化反応を抑制し、灯油相当鉱油を変質を起こさずに 0.1 wt. ppm (=100 wt. ppb) 以下に深度脱硫でき、かつ長期間安定運転のできる活性及び強度を有する深度脱硫触媒、その製造方法並びにそれを用いた深度脱硫方法を提供することを目的とする。

本発明は、ニッケル及び酸化ニッケルのニッケル成分、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムからなり、ニッケル成分の酸化ニッケル換算含有量と、酸化亜鉛含有量及び酸化アルミニウム含有量の合計量に対し、ニッケル成分の含有量が酸化ニッケル換算で 5～25 重量%、酸化亜鉛の含有量が 30～70 重量%であり、360℃で水素還元後、常圧、40℃での一酸化窒素吸着量が標準状態換算で 4.0 ml/g 以上であり、比表面積が 10～300 m<sup>2</sup>/g であることを特徴とする灯油相当鉱油の深度脱硫触媒に関する。

また、本発明は、水素存在下、温度が 200～400℃、圧力が 1～20 kg/cm<sup>2</sup> ( $9.80 \times 10^{-2}$  ～ 1.96 MPa) の範囲内で活性化処理して得られることを特徴とする上記深度脱硫触媒に関する。

さらに、本発明は、水溶性ニッケル金属塩および水溶性亜鉛金属塩の各水溶液又は混合水溶液に、塩基性物質を混合して沈殿物を別個もしくは同時に生成させ、この沈殿物

と酸化アルミニウムもしくは酸化アルミニウム前駆体を混合、成型および焼成することにより得られることを特徴とする上記の深度脱硫触媒の製造方法に関する。

さらに、本発明は、上記の深度脱硫触媒の存在下、灯油相当鉱油と水素を温度が 200～400℃、圧力が 1～20 kg/cm<sup>2</sup> ( $9.80 \times 10^{-2}$ ～1.96 MPa)、LHSV (liquid hourly space velocity) が 0.1～5 の条件で、接触させることを特徴とする深度脱硫方法に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、水溶性ニッケル金属塩および水溶性亜鉛金属塩を原料とし、塩基溶液中にて沈殿させる行程、酸化アルミニウムもしくは酸化アルミニウム前駆体を混合する工程および焼成工程を経て得られる、特定量のニッケルまたは酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化アルミニウムを含有し、360℃で水素還元後、常圧、40℃での一酸化窒素吸着量が特定量であり、特定範囲の比表面積を有する触媒を用いることにより、灯油相当鉱油を硫黄分を 0.1 ppm 以下まで深度脱硫できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 触媒組成：

本発明の深度脱硫触媒はニッケルおよび酸化ニッケルのニッケル成分と、酸化亜鉛および酸化アルミニウムの 3 成分から構成される。

ニッケル成分の含有量は、ニッケル成分の酸化ニッケル換算含有量と、酸化亜鉛含有量及び酸化アルミニウム含有量の合計量に対し、酸化ニッケル換算で 5～25 重量%の範囲であり、5～20 重量%の範囲が好ましく、10～18 重量%の範囲が特に好ましい。ニッケル成分は、灯油相当鉱油（以下「灯油」と略記）に含まれる硫黄化合物と水素を反応させ硫化水素に変換させる役割を果たすもので、5 重量%以上で好ましい脱硫性能が得られ、また 25 重量%以下でニッケル成分の分散性が上昇し、触媒性能が充分発揮される。ニッケル成分中のニッケルと酸化ニッケルの存在比は特に限定されない。

酸化亜鉛の含有量は、ニッケル成分の酸化ニッケル換算含有量と、酸化亜鉛含有量及び酸化アルミニウム含有量の合計量に対し、30～70 重量%の範囲であり、40～70 重量%の範囲が好ましく、50～70 重量%の範囲が特に好ましい。酸化亜鉛は、ニッケルの酸化状態を程良く維持しかつ、発生する硫化水素を捕捉する役割を持っている。従って、30 重量%以上でこれらの性能が充分発揮でき、メタン化が抑制され、硫化水素の溢出が充分抑制される。また、70 重量%以下とすることにより、ニッケル成分および後述のアルミニウム成分が適度な量で存在し、充分な触媒性能が発揮される。

酸化アルミニウムは、比表面積を高め、触媒（活性点）と灯油および水素との接触を円滑にする（触媒有効係数の向上）作用と、強度を維持する作用を持つ。酸化アルミニウムの含有量は、ニッケル成分の酸化ニッケル換算含有量と、酸化亜鉛含有量及び酸化アルミニウム含有量の合計量に対し、5～65 重量%の範囲が好ましく、10～65 重量%の範囲がより好ましく、20～50 重量%の範囲が最も好ましい。5 重量%以上とすることにより、充分な強度や触媒有効係数が得られ、65 重量%以下とすることにより、ニッケル成分や酸化亜鉛が適度な量で存在し、充分な触媒性能が発揮される。

また、本発明の深度脱硫触媒では、触媒 50～500 mg に水素を通気しながら 360℃で 2 時間水素還元した触媒の 40℃における一酸化窒素吸着量が標準状態換算（standard temperature and pressure: stp）で 4 ml/g 以上であり、4.0～7.0 ml/g が好ましく、5.0～6.7 ml/g が特に好ましい。4 ml/g 以上とすることにより、充分な脱硫活性を得ることができる。一酸化窒素吸着量は脱硫触媒の活性点を示すものと考えて良い。触媒作用状態が金属状態（metallic state）であるならば、一酸化炭素をプローブ（probe molecule）に選択するのが理にかなっているが、本発明の触媒のように、酸化状態の特定が困難なものについては、比較的酸化状態の高い活性点に対しても吸着能を有する一酸化窒素をプローブに選択する方が、より实际的である（たとえば、鈴木、吉澤ら、日本エネルギー学会誌、74 巻、806 頁、1995 年）。



比表面積は、 $10\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であり、 $30\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲がより好ましく、 $40\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲が最も好ましい。本願の比表面積は、BET 法により測定され、BET 比表面積 (Braunauer-Emmett-Taylor specific surface area) として表される。

#### 触媒の調製方法：

触媒調製方法は含浸法、沈殿法、共沈法、混練法など各種方法を採用できるが、本触媒の性能を充分発揮しやすい方法として沈殿法や共沈法が最も好ましい。

好適な触媒の調製方法としては、水溶性ニッケル金属塩および水溶性亜鉛金属塩の各水溶液又は混合水溶液に、塩基性物質を混合して沈殿物を別個もしくは同時に生成させ、この沈殿物と酸化アルミニウムもしくは酸化アルミニウム前駆体を混合、成型および焼成することにより得られることを特徴とする上記の深度脱硫触媒の製造方法が挙げられる。

好適な触媒の調製方法の態様としては、たとえば水溶性亜鉛塩、水溶性ニッケル塩の混合水溶液を調製し、これに塩基性物質としてアルカリ性水を滴下し、得られた沈殿物を充分均一に混合し、これに酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウム前駆体を混合し、成型および焼成する方法がある。

また、水溶性亜鉛塩と水溶性ニッケル塩の各水溶液にそれぞれ塩基性物質としてアルカリ性水を滴下し、得られた沈殿物を、充分均一に混合し、これに酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウム前駆体を混合し、成型および焼成すればよい。

なお、ニッケル沈殿物、亜鉛沈殿物と同等な組成物が入手可能であればそれらと酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウム前駆体を充分混合し、成型および焼成することによっても同等の性能が得られる。

水溶性ニッケル塩としては、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケルなど、入手容易なものを使用すればよい。水溶性亜鉛塩としては、硝酸亜鉛、硼酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の無機亜鉛や、有機亜鉛を適宜使用できる。酸化アルミニウムとしては、 $\gamma$ -アルミナが最も好ましく、比表面積は  $100\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$  が好ましく、 $150\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$  がよ

り好ましく、180～250 m<sup>2</sup>/g が最も好適である。粒子サイズは 100 mesh の篩を通過するものが好ましく、150 mesh の篩を通過するものがより好ましく、180～200 mesh の篩を通過するものが最も取り扱いやすい。

酸化アルミニウム前駆体は、焼成することにより酸化アルミニウムになるものであればよく、具体例としては、例えば、水酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシドなどが挙げられる。なお、アルミニウムイソプロポキシドは、エチレングリコール等の溶媒に溶解し、酸もしくは塩基を触媒として、加水分解および重縮合させ、さらに焼成することにより、酸化アルミニウムにすることができる（アルコキシド法）。

酸化アルミニウム前駆体としては、水酸化アルミニウムを好ましく使用できる。粒子サイズは 100 mesh の篩を通過するものが好ましく、150 mesh の篩を通過するものがより好ましく、180～200 mesh の篩を通過するものが最も取り扱いやすい。

成型方法は押し出し成型（extruding）、打錠成型、プレス成形など公知の方法を好ましく選択できる。形状は円柱状、ラシヒリング状、中空状、球状など反応器や操作条件に相応しい形状を選択することが可能である。打錠成型時に、バインダーとしての有機物、無機化合物を添加することが可能である。

塩基性物質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの塩化物、硫酸塩、炭酸塩など、アンモニア、有機アミンなどが挙げられ、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムなどの塩基性炭酸塩や、アンモニアなどが好ましく、炭酸アンモニウムおよびアンモニアがより好ましく、炭酸アンモニウムおよびアンモニアの併用が特に好ましい。炭酸アンモニウムおよびアンモニアを併用する場合、それらの使用割合は、1：9～9：1 の範囲が好ましく、2：8～8：2 の範囲が特に好ましい。

塩基性物質は、水溶性ニッケル金属塩および水溶性亜鉛金属塩の各水溶液又は混合水溶液にそのまま添加してもよいし、塩基性物質を水溶液にして添加してもよいが、塩基性物質を水溶液にして添加することが好ましい。

沈殿物は、酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム前駆体と混合する前に、乾燥したほうが好ましい。乾燥方法は、特に制限なく、種々の乾燥方法が適用できる。乾燥温度も特に制限ないが、80～140℃の範囲が好ましい。乾燥時間は1～24時間が好ましい。

焼成温度は、320～520℃が好ましく、320～400℃がより好ましく、350～400℃が最も好ましい。焼成温度を320℃以上とすることにより、十分な強度が得られ、焼成温度を520℃以下とすることにより焼結（sintering）等の悪影響が少なくなる。焼成時間は、特に制限ないが、通常0.1～24時間であればよい。

#### 脱硫方法：

本発明の触媒は、固定床（fixed bed）反応器に充填し、温度200～400℃、好ましくは220～350℃、最も好ましくは240～330℃、LHSV 0.1～5 vol/vol h<sup>-1</sup>、好ましくは0.5～4 vol/vol h<sup>-1</sup>、より好ましくは0.5～3 vol/vol h<sup>-1</sup>、圧力1～20 kg/cm<sup>2</sup>（9.80×10<sup>-2</sup>～1.96 MPa）、好ましくは1～15 kg/cm<sup>2</sup>（9.80×10<sup>-2</sup>～1.47 MPa）、より好ましくは1～10 kg/cm<sup>2</sup>（9.80×10<sup>-2</sup>～9.80×10<sup>-1</sup> MPa）である。水素/灯油の標準状態換算値での容積比は30～300、好ましくは40～200、最も好ましくは50～150である。

上述の条件で灯油を脱硫することにより、変質を伴わず0.1 ppm以下に深度脱硫できる。

なお、水素には炭酸ガスを含含有していても灯油相当鉱油を脱硫することができる。炭酸ガスの許容濃度は30 vol%以下であり、25 vol%以下がより好ましく、15 vol%以下がさらに好ましい。炭酸ガス含有量をこの範囲にすることにより、相対的に水素分圧が低下することがなく高い脱硫率が得られる。

実際に本発明の触媒及び脱硫方法によって得られる深脱灯油は無色透明である。

反応温度を200℃以上とすることにより、所望の脱硫性能が得られる。また反応温度を400℃以下とすることにより、灯油の変質、副生成物の生成を抑えるすることができる。LHSVの下限は特に限定されないが、0.1 vol/vol h<sup>-1</sup>以上とすることにより、時間あたりの脱硫効率が高くなり経済的な点から好ましく、5 vol/vol h<sup>-1</sup>以下とすることにより、

高い脱硫性能が得られる。圧力に関しては、上限は特に限定されないが、建設、製造コストなどから  $20 \text{ kg/cm}^2$  ( $1.96 \text{ MPa}$ ) が実質的な上限である。また  $1 \text{ kg/cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ ) 以上とすることにより水素分圧が低くなることなく、所望の脱硫性能が発揮できる。水素/灯油容積比を 30 以上とすることにより、時間あたりの通油量が制限されることがなく、300 以下とすることにより水素が十分に反応し、機器が小型化することができる。

本発明の触媒は、水素雰囲気下に置かれれば、所定性能を示すが、脱硫処理に先だって還元処理を行うことがより望ましい。あらかじめ還元処理を行うことで、脱硫反応の初期から安定した触媒活性を得ることができる。還元処理を行うことにより、活性が定常域に達するまで時間を短縮することができ好ましい。活性化処理（水素還元処理）条件としては、温度  $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは  $330 \sim 380^\circ\text{C}$  である。 $200^\circ\text{C}$  以上とすることにより十分な活性化が行われ、 $380^\circ\text{C}$  以下とすることにより、触媒の焼結や還元超過によるメタン化の誘発が少なくなり好ましい。圧力は  $1 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-2} \sim 1.96 \text{ MPa}$ )、好ましくは  $1 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-2} \sim 1.47 \text{ MPa}$ )、最も好ましくは  $1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-2} \sim 9.80 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ ) である。通常は、脱硫時と同じ圧力で行えば問題ない。水素通気量は特に限定されず、GHSV (gas hourly space velocity) で  $100 \sim 9000 \text{ vol/vol h}^{-1}$  の範囲で適宜行えばよい。還元時間は触媒量、反応器の形などにより一概には決まらないが、 $1 \sim 24$  時間である。

本発明の触媒より深度脱硫できる灯油相当鉱油は、灯油に相当する鉱油であれば特に制限ないが、灯油相当鉱油の性状としては、引火点は  $40^\circ\text{C}$  以下が好ましく、蒸留性状は 95% 留出温度が  $270^\circ\text{C}$  以下が好ましく、硫黄分は 0.008 重量% 以下が好ましく、芳香族分は 20 vol% 以下が好ましい。

本発明を実施例により、さらに詳細に述べ、具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によって限定されるものではない。

実施例を示す前に、物性等の機器分析手法をまとめて示す。

#### 一酸化窒素吸着量の測定：

一酸化窒素吸着量の測定には大倉理研社製自動ガス吸着装置（R6015 型）を用いた。試料 50～500 mg を精秤し、これを石英製もしくは硼珪酸ガラス（通称パイレックスガラス）製の U 字型試料管に入れ、高純度ヘリウムを通気させて空気をパージした後、水素を通気させながら室温から 360℃まで、約 1 時間かけて昇温させた。360℃に到達後 2 時間水素気流下で保持し、その後再び高純度ヘリウムガスを通気しながら、40℃まで 1 時間～2 時間かけて冷却した。同温度で高純度一酸化窒素（高千穂化学製、Research Grade）の一定量（0.1 ml）を試料上に通気させ、未吸着の一酸化窒素量を熱伝導度型検出器（Thermal Conductivity Detector: TCD）で定量し、40℃の吸着量を標準状態（STP）換算して算出した。

#### 触媒の比表面積測定：

BET 比表面積の測定には、ベルジャパン社製表面積測定装置（Belsorp 28SA）を用いた。試料 500～1000 mg を精秤し、これを石英製の試料管に充填し、 $10^{-1}$ ～ $10^{-3}$  mmHg 台に減圧しながら室温から 300℃まで 1 時間かけて昇温し、減圧下、同温度で 2 時間保持して脱気処理を行った。その後、減圧しながら室温まで降温させ、高純度ヘリウムガスで置換し、脱気後の試料重量を精秤した。この後、液化窒素温度（-196℃）で窒素吸着を行い、比表面積を測定した。

#### 硫黄分測定：

製品中の硫黄分測定はラネーニッケル法（検出下限値 0.1 wt. ppm）により、下流側への硫化水素の溢出しの有無の確認には、北川式検知管によった（下限値 0.1 wt. ppm）。

## 実施例 1

硝酸ニッケル 6 水和物 5.8 g と酢酸亜鉛 2 水和物 24.3 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、この溶液に 10 wt% の炭酸アンモニウムと 15 wt% アンモニア水を加えて、亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得た。この沈殿物を濾過および水洗後、120℃で 12 時間乾燥させた。得られた沈殿物に  $\gamma$ -アルミナ粉末 19.5 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、510℃で 24 時間焼成して酸化ニッケル 5 wt%、酸化亜鉛 30 wt%、酸化アルミニウム 65 wt% の触媒 A を得た。触媒 A の比表面積は 248  $\text{m}^2/\text{g}$ 、40℃での一酸化窒素吸着量 (STP) 4.0  $\text{ml/g}$  だった。触媒 A 10g を精秤し、温度 400℃、圧力 1  $\text{kg/cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-1}$  MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 400℃、圧力 1  $\text{kg/cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 0.1  $\text{vol/vol h}^{-1}$  で市販白灯油 (コスモ石油製、JIS 1 号灯油、硫黄分 50 wt.ppm) を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 300 とした。なお、脱硫時には炭酸ガス 15 vol% を含む水素を用いた。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt.ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められず、また、メタンの発生は殆ど無かった。反応終了後に触媒を取り出した結果ひび割れは認められなかった。

## 実施例 2

酢酸ニッケル 4 水和物 10.0 g と硝酸亜鉛 6 水和物 43.9 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に  $\gamma$ -アルミナ粉末 15 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、400℃で 24 時間焼成して酸化ニッケル 10 wt%、酸化亜鉛 40 wt%、酸化アルミニウム 50 wt% の触媒 B を得た。触媒 B の比表面積は 225  $\text{m}^2/\text{g}$ 、40℃での一酸化窒素吸着量 (STP) 4.8  $\text{ml/g}$  だった。触媒 B 10 g を精秤し、温度 380℃、圧力 10  $\text{kg/cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-1}$  MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 350℃、圧力 10  $\text{kg/cm}^2$  ( $9.80 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 0.5  $\text{vol/vol h}^{-1}$  で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 200 とした。なお、脱硫時には炭酸ガス 20 vol% を含む水素

を用いた。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められず、また、メタンの発生は殆ど無かった。反応終了後に触媒を取り出した結果ひび割れは認められなかった。

### 実施例 3

硝酸ニッケル 6 水和物 17.5 g と硝酸亜鉛 6 水和物 65.8 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に水酸化アルミニウム粉末 11.5 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、370°C で 24 時間焼成して酸化ニッケル 15 wt%、酸化亜鉛 60 wt%、酸化アルミニウム 25 wt% の触媒 C を得た。触媒 C の比表面積は 188 m<sup>2</sup>/g、40°C での一酸化窒素吸着量 (STP) 5.8 ml/g だった。触媒 C 10 g を精秤し、温度 360°C、圧力 8 kg/cm<sup>2</sup> ( $7.84 \times 10^{-1}$  MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 330°C、圧力 8 kg/cm<sup>2</sup> ( $7.84 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 2 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 150 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められず、反応終了後に触媒を取り出した結果ひび割れは認められなかった。

### 実施例 4

硝酸ニッケル 6 水和物 21.0 g と硝酸亜鉛 6 水和物 18.0 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に  $\gamma$ -アルミニウム粉末 6.6 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、330°C で 24 時間焼成して酸化ニッケル 18 wt%、酸化亜鉛 60 wt%、酸化アルミニウム 22 wt% の触媒 D を得た。触媒 D の比表面積は 183 m<sup>2</sup>/g、40°C での一酸化窒素吸着量 (STP) 6.3 ml/g だった。触媒 D 10 g を精秤し、温度 360°C、

圧力  $8 \text{ kg/cm}^2$  ( $7.84 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ ) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度  $330^\circ\text{C}$ 、圧力  $8 \text{ kg/cm}^2$  ( $7.84 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ )、LHSV  $2.5 \text{ vol/vol h}^{-1}$  で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 100 とした。なお、脱硫時には炭酸ガス 25 vol% を含む水素を用いた。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められず、また、メタンの発生は殆ど無かった。反応終了後に触媒を取り出した結果ひび割れは認められなかった。

#### 実施例 5

酢酸ニッケル 4 水和物 15.0 g と硝酸亜鉛 6 水和物 54.8 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に水酸化アルミニウム粉末 16.1 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形  $1.6 \text{ mm}$   $\phi$  の柱状に成型し、 $350^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成して酸化ニッケル 15 wt%、酸化亜鉛 50 wt%、酸化アルミニウム 35 wt% の触媒 E を得た。触媒 E の比表面積は  $203 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $40^\circ\text{C}$  での一酸化窒素吸着量 (STP)  $6.1 \text{ ml/g}$  だった。触媒 E 10 g を精秤し、温度  $330^\circ\text{C}$ 、圧力  $15 \text{ kg/cm}^2$  ( $1.47 \text{ MPa}$ ) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度  $240^\circ\text{C}$ 、圧力  $15 \text{ kg/cm}^2$  ( $1.47 \text{ MPa}$ )、LHSV  $3.0 \text{ vol/vol h}^{-1}$  で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 100 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められず、反応終了後に触媒を取り出した結果ひび割れは認められなかった。

#### 実施例 6

酢酸ニッケル 4 水和物 20.0 g と酢酸亜鉛 2 水和物 56.6 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に水酸化アルミニウム粉末 4.6 g を添加し、充分混練後、押出成型



器で外形 1.6 mmφ の柱状に成型し、400℃で 24 時間焼成して酸化ニッケル 20 wt%、酸化亜鉛 70 wt%、酸化アルミニウム 10 wt%の触媒 F を得た。触媒 F の比表面積は 165 m<sup>2</sup>/g、40℃での一酸化窒素吸着量 (STP) 6.7 ml/g だった。触媒 F 10 g を精秤し、温度 300℃、圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (1.96 MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 220℃、圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (1.96 MPa)、LHSV 4.0 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 40 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められず、反応終了後に触媒を取り出した結果ひび割れは認められなかった。

#### 実施例 7

酢酸ニッケル 4 水和物 24.9 g と酢酸亜鉛 2 水和物 56.6 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物にγ-アルミナ粉末 1.5 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mmφ の柱状に成型し、400℃で 24 時間焼成して酸化ニッケル 25 wt%、酸化亜鉛 70 wt%、酸化アルミニウム 5 wt%の触媒 G を得た。触媒 G の比表面積は 158 m<sup>2</sup>/g、40℃での一酸化窒素吸着量 (STP) 6.9 ml/g だった。触媒 G 10 g を精秤し、温度 200℃、圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (1.96 MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 200℃、圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (1.96 MPa)、LHSV 5.0 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 50 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められず、反応終了後に触媒を取り出した結果ひび割れは認められなかった。

表 1

実施例		1	2	3	4	5	6	7
触媒組成								
酸化ニッケル換算量 (wt%)		5	10	15	18	15	20	25
酸化亜鉛 (wt%)		30	40	60	60	50	70	70
酸化アルミニウム (wt%)		65	50	25	22	35	10	5
触媒の前処理								
還元温度 (°C)		400	380	360	360	330	300	200
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )		1	10	8	8	15	20	20
(圧力 (MPa))		(9.80 × 10 <sup>-2</sup> )	(9.80 × 10 <sup>-1</sup> )	(7.84 × 10 <sup>-1</sup> )	(7.84 × 10 <sup>-1</sup> )	(1.47)	(1.96)	(1.96)
脱硫条件								
温度 (°C)		400	350	330	330	240	220	200
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )		1	10	8	8	15	20	20
(圧力 (MPa))		(9.80 × 10 <sup>-2</sup> )	(9.80 × 10 <sup>-1</sup> )	(7.84 × 10 <sup>-1</sup> )	(7.84 × 10 <sup>-1</sup> )	(1.47)	(1.96)	(1.96)
LHSV (vol/vol h <sup>-1</sup> )		0.1	0.5	2	2.5	3	4	5
水素/灯油 (vol/vol)		300	200	150	100	100	40	50
炭酸ガス含有量 (vol%)		15	20	0	25	0	0	0
メタン化の有無		なし	なし	—	なし	—	—	—
触媒物性								
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		248	225	188	183	203	165	158
NO吸着量 (ml/g (stp) at 40°C)		4	4.8	5.8	6.3	6.1	6.7	6.9
反応後の触媒のワレ		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
脱硫後の灯油性状								
硫黄分 (wt. ppm)		0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
硫化水素の溢出		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
深度脱硫灯油の呈色		無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明

## 比較例 1

硝酸ニッケル 6 水和物 3.5 g と酢酸亜鉛 2 水和物 56.6 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に、10 wt% の炭酸アンモニウムと 15 wt% アンモニア水を加えて、亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得た。この沈殿物を濾過および水洗後、120℃ で 12 時間乾燥させた。得られた沈殿物に  $\gamma$ -アルミナ粉末 8.1 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、510℃ で 24 時間焼成して酸化ニッケル 3 wt%、酸化亜鉛 70 wt%、酸化アルミニウム 27 wt% の触媒 a を得た。触媒 a の比表面積は 191 m<sup>2</sup>/g、40℃ での一酸化窒素吸着量 (STP) 3.3 ml/g だった。触媒 a 10 g を精秤し、温度 400℃、圧力 1 kg/cm<sup>2</sup> ( $9.80 \times 10^{-2}$  MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 400℃、圧力 1 kg/cm<sup>2</sup> ( $9.80 \times 10^{-2}$  MPa)、LHSV 0.1 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油 (コスモ石油製、硫黄分 50 wt. ppm) を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 300 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.8 wt. ppm、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められず、反応終了後に触媒を取り出した結果ひび割れは認められなかった。

## 比較例 2

酢酸ニッケル 4 水和物 20 g と硝酸亜鉛 6 水和物 87.7 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。これを充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、400℃ で 24 時間焼成して酸化ニッケル 20 wt%、酸化亜鉛 80 wt% の触媒 b を得た。触媒 b の比表面積は 10 m<sup>2</sup>/g、40℃ での一酸化窒素吸着量 (STP) 3.8 ml/g だった。触媒 b 10 g を精秤し、温度 380℃、圧力 10 kg/cm<sup>2</sup> ( $9.80 \times 10^{-1}$  MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 350℃、圧力 10 kg/cm<sup>2</sup> ( $9.80 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 0.5 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 200 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.2 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。脱硫反応中に下流

側への硫化水素の溢出は認められず、反応終了後に触媒を取り出した結果、ひび割れと若干の粉化が認められた。

### 比較例 3

硝酸ニッケル 6 水和物 17.5 g と硝酸亜鉛 6 水和物 27.4 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に水酸化アルミニウム粉末 27.5 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、370℃で 24 時間焼成して酸化ニッケル 15 wt%、酸化亜鉛 25 wt%、酸化アルミニウム 60 wt%の触媒 c を得た。触媒 c の比表面積は 240 m<sup>2</sup>/g、40℃での一酸化窒素吸着量 (STP) 4.5 ml/g だった。触媒 c 10 g を精秤し、温度 360℃、圧力 8 kg/cm<sup>2</sup> ( $7.84 \times 10^{-1}$  MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 330℃、圧力 8 kg/cm<sup>2</sup> ( $7.84 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 2.0 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 150 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。しかし、脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出が認められた。反応終了後に触媒を取り出した結果、ひび割れは認められなかった。

### 比較例 4

硝酸ニッケル 6 水和物 40.9 g と酢酸亜鉛 2 水和物 40.5 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に水酸化アルミニウム粉末 27.5 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、370℃で 24 時間焼成して酸化ニッケル 35 wt%、酸化亜鉛 50 wt%、酸化アルミニウム 15 wt%の触媒 d を得た。触媒 d の比表面積は 173 m<sup>2</sup>/g、40℃での一酸化窒素吸着量 (STP) 3.7 ml/g だった。触媒 d 10 g を精秤し、温度 330℃、圧力 15 kg/cm<sup>2</sup> (1.47 MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 240℃、圧力 15 kg/cm<sup>2</sup> (1.47 MPa)、LHSV 3.0 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比

(vol/vol at STP) は 100 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.2 wt. ppm、また深度脱硫灯油は無色透明であった。また、脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出は認められなかった。反応終了後に触媒を取り出した結果、ひび割れは認められなかった。

#### 比較例 5

酢酸ニッケル 4 水和物 5.0 g と硝酸亜鉛 6 水和物 21.9 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に  $\gamma$ -アルミナ粉末 22.5 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、400°C で 24 時間焼成して酸化ニッケル 5 wt%、酸化亜鉛 20 wt%、酸化アルミニウム 75 wt% の触媒 e 得た。触媒 e の比表面積は 263 m<sup>2</sup>/g、40°C での一酸化窒素吸着量 (STP) 5.0 ml/g だった。触媒 e 10 g を精秤し、温度 300°C、圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (1.96 MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 220°C、圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (1.96 MPa)、LHSV 4.0 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 50 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt. ppm 以下、また深度脱硫灯油は無色透明であった。しかし、脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出が認められた。反応終了後に触媒を取り出した結果、ひび割れは認められなかった。

#### 比較例 6

硝酸ニッケル 6 水和物 17.5 g と硝酸亜鉛 6 水和物 27.4 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に  $\gamma$ -アルミナ粉末 18.0 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm  $\phi$  の柱状に成型し、370°C で 24 時間焼成して酸化ニッケル 15 wt%、酸化亜鉛 25 wt%、酸化アルミニウム 60 wt% の触媒 f 得た。触媒 f の比表面積は 240 m<sup>2</sup>/g、40°C での一酸化窒素吸着量 (STP) 5.8 ml/g だった。触媒 f 10 g を精秤し、温度 360°C、圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (1.96 MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 480°C、圧力 8

kg/cm<sup>2</sup> ( $7.84 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 2.0 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 150 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.1 wt.ppm 以下、また深度脱硫灯油は黄変した。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出が認められなかった。反応終了後に触媒を取り出した結果、ひび割れは認められなかった。

#### 比較例 7

酢酸ニッケル 4 水和物 15.0 g と硝酸亜鉛 6 水和物 27.4 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様に亜鉛およびニッケル化合物の沈殿を得たあと、乾燥させた。得られた沈殿物に水酸化アルミニウム粉末 27.5 g を添加し、充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm φ の柱状に成型し、370℃で 24 時間焼成して酸化ニッケル 15 wt%、酸化亜鉛 25 wt%、酸化アルミニウム 60 wt%の触媒 g 得た。触媒 g の比表面積は 240 m<sup>2</sup>/g、40℃での一酸化窒素吸着量 (STP) 5.8 ml/g だった。触媒 g 10 g を精秤し、温度 360℃、圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (1.96 MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 150℃、圧力 8 kg/cm<sup>2</sup> ( $7.84 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 2.0 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 150 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.6 wt.ppm、深度脱硫灯油は無色透明だった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出が認められなかった。反応終了後に触媒を取り出した結果、ひび割れは認められなかった。

#### 比較例 8

酢酸ニッケル 4 水和物 20 g を 1200 ml のイオン交換水に溶解させ、実施例 1 と同様にニッケル化合物の沈殿を得た後、乾燥させた。得られた沈殿物に酸化アルミニウム粉末 24 g を添加し、これを充分混練後、押出成型器で外形 1.6 mm φ の柱状に成型し、400℃で 24 時間焼成して酸化ニッケル 20 wt%、酸化アルミニウム 80 wt%の触媒 h 得た。触媒 h の比表面積は 270 m<sup>2</sup>/g、40℃での一酸化窒素吸着量 (STP) 5.9 ml/g だった。触媒 h

10 g を精秤し、温度 380℃、圧力 10 kg/cm<sup>2</sup> ( $9.80 \times 10^{-1}$  MPa) で 3 時間水素還元し、これに引続き、温度 350℃、圧力 10 kg/cm<sup>2</sup> ( $9.80 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 0.5 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。なお水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 200 とした。脱硫時には炭酸ガス 25 vol%を含む水素を用いた。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 0.9 wt.ppm、深度脱硫灯油は無色透明だった。脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出が認められた。また、メタンの発生も認められた。反応終了後に触媒を取り出した結果、ひび割れは認められなかった。

表 2

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>触媒組成</b>								
酸化ニッケル換算量 (wt%)	3	20	15	35	5	15	15	20
酸化亜鉛 (wt%)	70	80	25	50	20	25	25	0
酸化アルミニウム (wt%)	27	0	60	15	75	60	60	80
<b>触媒の前処理</b>								
還元温度 (°C)	400	380	360	330	300	360	360	380
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	1	10	8	15	20	20	20	10
(圧力 (MPa))	(9.80×10 <sup>-2</sup> )	(9.80×10 <sup>-1</sup> )	(7.84×10 <sup>-1</sup> )	(1.47)	(1.96)	(1.96)	(1.96)	(9.80×10 <sup>-1</sup> )
<b>脱硫条件</b>								
温度 (°C)	400	350	330	240	220	480	150	350
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	1	10	8	15	20	8	8	10
(圧力 (MPa))	(9.80×10 <sup>-2</sup> )	(9.80×10 <sup>-1</sup> )	(7.84×10 <sup>-1</sup> )	(1.47)	(1.96)	(7.84×10 <sup>-1</sup> )	(7.84×10 <sup>-1</sup> )	(9.80×10 <sup>-1</sup> )
LHSV (vol/vol h <sup>-1</sup> )	0.1	0.5	2	3	4	2	2	0.5
水素/灯油 (vol/vol)	300	200	150	100	50	150	150	200
炭酸ガス含有量 (vol%)		25						25
メタン化の有無		なし						あり
<b>触媒物性</b>								
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	191	10	240	173	263	240	240	270
NO吸着量 (ml/g (stp) at 40°C)	3.3	3.8	4.5	3.7	5	5.8	5.8	5.8
反応後の触媒のワレ	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし
<b>脱硫後の灯油性状</b>								
硫黄分 (wt. ppm)	0.8	0.2	0.1以下	0.2	0.1以下	0.1以下	0.6	0.9
硫化水素の溢出	なし	なし	あり	なし	あり	なし	なし	あり
深度脱硫灯油の呈色	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	黄変	無色透明	無色透明



## 参考例 1

市販脱硫触媒 10 ml を温度 360℃、圧力 8 kg/cm<sup>2</sup> ( $7.84 \times 10^{-1}$  MPa) で 3 時間水素還元し、これに引き続き、温度 330℃、圧力 8 kg/cm<sup>2</sup> ( $7.84 \times 10^{-1}$  MPa)、LHSV 2.0 vol/vol h<sup>-1</sup> で市販白灯油を通油した。この時の水素/灯油比 (vol/vol at STP) は 150 とした。反応 500 時間後の深度脱硫灯油性状は、硫黄分 1 wt. ppm、深度脱硫灯油は黄変した。また脱硫反応中に下流側への硫化水素の溢出が認められた。

表 3

参考例	1
市販触媒	
触媒の前処理	
還元温度 (℃)	360
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	8
(圧力 (MPa))	( $7.84 \times 10^{-1}$ )
脱硫条件	
温度 (℃)	330
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	8
(圧力 (MPa))	( $7.84 \times 10^{-1}$ )
LHSV (vol/vol h <sup>-1</sup> )	2
水素/灯油 (vol/vol)	150
炭酸ガス含有量 (vol%)	
メタン化の有無	
脱硫後の灯油性状	
硫黄分 (wt. ppm)	1
硫化水素の溢出	あり

ニッケル成分は灯油に含まれる硫黄化合物を水素と反応（水素化反応）させ硫化水素に変換させる役割を持つ。従って比較例 1 に示すように酸化ニッケル換算含有量が規定値以下の場合には、NO 吸着量も少なく、触媒の活性が不十分であるために製品中の硫黄分は 0.8 wt. ppm までしか脱硫できなかった。逆に、比較例 4 に示すように、酸化ニッケル換算含有量が多すぎる場合 (35 wt%) の NO 吸着量は 3.7 ml/g と少なく、ニッケル成分が多く含まれていても触媒活性に関与する割合が低い、すなわち分散性が低下してい

ることを示している。その結果、製品中の硫黄分は 0.2 wt. ppm にとどまった。このようにニッケル成分は酸化ニッケル換算で 5~25 重量%の範囲が好ましい。水素化活性だけの観点からすれば分散性を損ねない範囲で、ニッケル成分の含有量は高いほど好ましいことになるが、本発明では水素化活性、硫化水素溢出抑制に優れる触媒の提供が目的である。また、実用触媒には粉化防止対策は不可避であるため、他成分の効果を勘案し、酸化ニッケル換算含有量は 5~20 重量%がより好ましく、10~18 重量%の範囲が最も好適であると考えられる。

酸化亜鉛にはニッケル成分（活性点）上で、灯油中の硫黄化合物と水素が反応（水素化反応）して生じた硫化水素を吸収させる効果がある。これと同時にニッケル成分の酸化状態を制御する効果を有する。従って、酸化亜鉛成分が少ない場合（比較例 3）では、下流側に硫化水素が溢出する。通常下流側には水蒸気改質器等が設置されるが、硫化水素の溢出によって水蒸気改質触媒が被毒される可能性が高まり、水素製造設備などの装置全体に不具合が生じる。また、酸化亜鉛を全く含まない系に炭酸ガス含有水素ガスを用いた場合には、比較例 8 に示すように、メタン化が起りやすくなる。メタン化は金属状態のニッケル（in）上で進行し易いため、酸化亜鉛を含有させることでニッケル成分の酸化状態を程良く保っていることが分かる。

酸化アルミニウムには、比表面積を高め反応物質（灯油と水素）の接触確率を高めるとともに、強度を維持させる効果がある。従って酸化アルミニウムを添加しない場合（比較例 2）では比表面積が低すぎるために、製品中の硫黄分は 0.2 wt. ppm に留まった。また、反応に供した触媒にはひび割れは認められ、長期に渡って使用することは出来ないことが分かる。

これらの結果が示すように、ニッケル成分、酸化亜鉛成分および酸化アルミニウム各成分の持つ効果をバランス良く発揮させることが重要である。

このように、本発明による触媒を用いることで、灯油相当鉱油を安定して深度脱硫することができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の深度脱硫触媒は、比較的低压条件下で、炭酸ガスを含有する水素を用いてもメタン化反応を抑制し、灯油相当鉱油を変質を起こさずに 0.1 wt. ppm 以下に深度脱硫でき、かつ長期間安定運転のできる活性及び強度を有する。

## 請求の範囲

1. ニッケル及び酸化ニッケルのニッケル成分、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムからなり、ニッケル成分の酸化ニッケル換算含有量と、酸化亜鉛含有量及び酸化アルミニウム含有量の合計量に対し、ニッケル成分の含有量が酸化ニッケル換算で 5~25 重量%、酸化亜鉛の含有量が 30~70 重量%であり、360℃で水素還元後、1 kg/cm<sup>2</sup> (9.80×10<sup>-2</sup> MPa)、40℃での一酸化窒素吸着量が標準状態換算で 4.0 ml/g 以上であり、比表面積が 10~300 m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする灯油相当鉱油の深度脱硫触媒。
2. 水素存在下、温度が 200~400℃、圧力が 1~20 kg/cm<sup>2</sup> (9.80×10<sup>-2</sup>~1.96 MPa)の範囲内で活性化処理して得られることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の深度脱硫触媒。
3. 水溶性ニッケル金属塩および水溶性亜鉛金属塩の各水溶液又は混合水溶液に、塩基性物質を混合して沈殿物を別個もしくは同時に生成させ、この沈殿物と酸化アルミニウムもしくは酸化アルミニウム前駆体を混合、成型および焼成することにより得られることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の深度脱硫触媒の製造方法。
4. 請求の範囲 1 又は 2 に記載の深度脱硫触媒の存在下、灯油相当鉱油と水素を温度が 200~400℃、圧力が 1~20 kg/cm<sup>2</sup> (9.80×10<sup>-2</sup>~1.96 MPa)、LHSV が 0.1~5 の条件で、接触させることを特徴とする深度脱硫方法。